

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-195639

(43)公開日 平成10年(1998)7月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 23 C 14/12  
14/24

識別記号

F I  
C 23 C 14/12  
14/24

A

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-13352

(22)出願日 平成9年(1997)1月9日

(71)出願人 000231464

日本真空技術株式会社  
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72)発明者 長嶋 直樹

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本真空  
技術株式会社内

(72)発明者 高橋 夏木

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本真空  
技術株式会社内

(72)発明者 根岸 敏夫

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本真空  
技術株式会社内

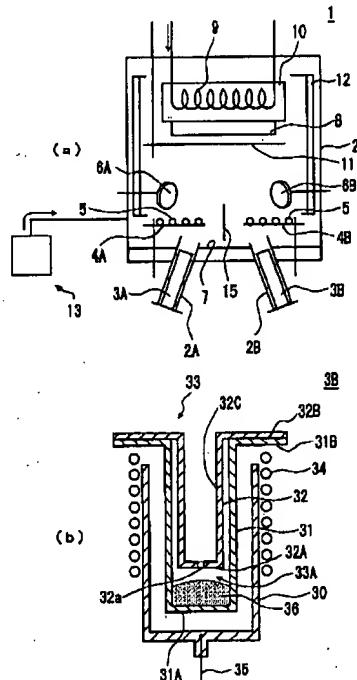
(74)代理人 弁理士 石島 茂男 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機材料用蒸発源及びこれを用いた有機薄膜形成装置

(57)【要約】

【課題】主材料に対する添加材料の蒸発速度を所定の微  
少な速度に正確に制御して有機薄膜を成膜する。

【解決手段】本発明の有機薄膜形成装置1は、主材料用  
蒸発源3Aと、添加物用蒸発源3Bとを有する。添加材  
料用蒸発源3Bは、添加材料36を収容する蒸発用容器  
33を備える。蒸発用容器33は、添加材料36を収容  
する有底中空円筒形状の第1のるつぼ31と、容器本体  
31より径の小さい有底中空筒円形状の第2のるつぼ3  
2とを有する。第2のるつぼ32の底部32Aにオリフ  
ィス部としての孔部32aが設けられ、第1のるつぼ3  
1内に第2のるつぼ32を挿入固定して蒸発室33Aが  
形成される。第2のるつぼ32の底部32Aは第1のる  
つぼ31内の添加材料36に近接する位置まで挿入され  
る。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機蒸発材料を収容する蒸発用容器を備え、

該蒸発用容器に収容された有機蒸発材料を蒸発させ、真空槽内において基体上有機化合物の蒸着膜を形成するための有機材料用蒸発源であって、上記蒸発用容器に、上記有機蒸発材料の蒸発量を規制するオリフィス部を設けたことを特徴とする有機材料用蒸発源。

【請求項2】蒸発用容器が、有機蒸発材料を収容する有底中空筒形状の容器本体と、該容器本体より径の小さい有底中空筒形状の蓋部とを有し、該蓋部の底部にオリフィス部を設けるとともに、

上記容器本体内に上記蓋部を挿入して蒸発室を形成することを特徴とする請求項1記載の有機材料用蒸発源。

【請求項3】真空槽内において基体上有機化合物の蒸着膜を形成するための複数の有機材料用蒸発源を備え、上記有機材料用蒸発源が、当該有機薄膜の主材料を蒸着するための主材料用蒸発源と、当該有機薄膜に対する添加材料を蒸着するための添加材料用蒸発源を有し、上記主材料用蒸発源と添加材料用蒸発源の蒸発部分の開口面積の比によって当該有機薄膜中の主材料と添加材料の組成比を制御するように構成したことを特徴とする有機薄膜形成装置。

【請求項4】添加材料用蒸発源として、請求項1又は2のいずれか1項記載の有機材料用蒸発源を有することを特徴とする請求項3記載の有機薄膜形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、有機EL(電界発光)素子等を製造する際に、基板上有機化合物の蒸着膜を形成するための有機材料用蒸発源及びこれを用いた有機薄膜形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体を中心としたエレクトロニクスは無機物を対象として発展してきたが、近年、有機化合物を用いた機能性薄膜が着目されている。有機化合物を利用する理由として、

①無機物より多様な反応系・特性が利用できる。

②無機物より低エネルギーで表面処理ができる。

ということがあげられる。

【0003】このような機能性薄膜として、有機EL素子・圧電センサ・焦電センサ・電気絶縁膜等がある。このような機能性薄膜は、主として蒸着によって形成されるが、これらのうち、特に有機EL素子は、広視野角のディスプレイパネルとして利用が可能であることから将来が有望視されており、蒸着成膜の大面積化が求められている。

【0004】図3は、一般的な有機EL素子の構成を示

すものである。図3に示すように、この有機EL素子21は、例えばガラス基板22上に形成されたITOからなるアノード電極23の上に、電荷注入層としての有機薄膜24と、発光層としての有機薄膜25が形成され、さらに、その上にMg/Agからなるカソード電極26が形成される。そして、アノード電極23とカソード電極26との間に約8V程度の低電圧を印加するように構成される。この場合、有機薄膜24の材料としては後述する一種のジアミン、有機薄膜25の材料としてはAlq<sub>3</sub>[Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, sublimed]が用いられ、これらは例えば以下に示すような装置によって形成される。

【0005】図4は、従来の有機薄膜形成装置の概略構成を示すものである。図4に示すように、この有機薄膜形成装置100は、図示しない真空排気系に連結される真空槽101を有し、この真空槽101の下部に設けられる導入部101A、101Bに、複数の有機材料用蒸発源102A、102Bが仕切板103を挟んで両側に配設される。

【0006】有機材料用蒸発源102A、102Bの上方近傍には、有機材料の蒸気を閉じこめておくためのシャッター104A、104Bがそれぞれ設けられ、これらのシャッター104A、104の上方近傍には、成膜速度を測定するための膜厚モニター105A、105Bが設けられる。

【0007】一方、真空槽101の上部には、蒸着膜を成膜すべき基板106が配置される。そして、基板106の上方に、加熱部107を有する加熱手段108が、基板106に密着するように設けられる。さらに、基板

106の下方には、有機材料の蒸気を遮るためのメインシャッター109が設けられる。

【0008】図5は、従来の有機材料用蒸発源の構成を示すものである。図5に示すように、この有機材料用蒸発源102は、有底筒形状の容器部110内に有機蒸発材料111が収容され、この容器部110の周囲に加熱用のヒーター112が巻き付けられる。そして、容器部110の底部には温度調節用の熱電対113が接続され、これにより有機蒸発材料111を一定の温度に保ち所望の蒸発速度が得られるよう構成されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述した有機EL素子を作製する場合においては、特に電荷注入層について、有機薄膜を形成するための主となる有機蒸発材料(以下「主材料」という。)に、微量の特定の有機蒸発材料(以下「添加材料」という。)を混合して有機薄膜を形成すると、発光効率や輝度等の特性が大幅に向上升ることが知られている(例えば、特開平2-213088号公報参照)。

【0010】このため、従来、上記の有機薄膜形成装置100においては、例えば一方の有機材料用蒸発源10

2Aに主材料を収容するとともに、他方の有機材料用蒸発源102Bに添加材料を収容し、これらを同時に基板106上に蒸着し、堆積させて有機EL素子の電荷注入層を形成するようにしている。

【0011】しかしながら、主材料に対する添加材料の好適な割合は、1/10～1/100と非常に小さいため、従来のセル型の有機材料用蒸発源102のように温度を制御する方法では、添加材料をこの割合で主材料と一緒に蒸着させることは困難であった。

【0012】本発明は、このような従来の技術の課題を解決するためになされたもので、主材料に対する添加材料の蒸発速度を微少な速度に正確に制御して有機薄膜を成膜しうる有機材料用蒸発源及びこれを用いた有機薄膜形成装置を提供することを目的とする。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の発明は、有機蒸発材料を収容する蒸発用容器を備え、該蒸発用容器に収容された有機蒸発材料を蒸発させ、真空槽内において基体上有機化合物の蒸着膜を形成するための有機材料用蒸発源であって、上記蒸発用容器に、上記有機蒸発材料の蒸発量を規制するオリフィス部を設けたことを特徴とする有機材料用蒸発源である。

【0014】この場合、請求項2記載の発明のように、請求項1記載の発明において、蒸発用容器が、有機蒸発材料を収容する有底中空筒形状の容器本体と、該容器本体より径の小さい有底中空筒形状の蓋部とを有し、該蓋部の底部にオリフィス部を設けるとともに、上記容器本体内に上記蓋部を挿入して蒸発室を形成することも効果的である。

【0015】一方、請求項3記載の発明は、真空槽内において基体上有機化合物の蒸着膜を形成するための複数の有機材料用蒸発源を備え、上記有機材料用蒸発源が、当該有機薄膜の主材料を蒸着するための主材料用蒸発源と、当該有機薄膜に対する添加材料を蒸着するための添加材料用蒸発源を有し、上記主材料用蒸発源と添加材料用蒸発源の蒸発部分の開口面積の比によって当該有機薄膜中の主材料と添加材料の組成比を制御するように構成したことを特徴とする有機薄膜形成装置である。

【0016】この場合、請求項4記載の発明のように、請求項3記載の発明において、添加材料用蒸発源として、請求項1又は2のいずれか1項記載の有機材料用蒸発源を有することも効果的である。

【0017】請求項1記載の発明の場合、上記蒸発用容器に設けたオリフィス部によって有機蒸発材料の蒸気の噴出量が規制され、ごく少量の蒸気がこのオリフィス部から蒸発するようになる。したがって、本発明によれば、加熱温度を変化させることなく、セル型の蒸発源を

用いて有機蒸発材料の蒸発速度を所定の微少な速度に規制することができる。

【0018】この場合、請求項2記載の発明のように、蒸発用容器が、有機蒸発材料を収容する有底中空筒形状の容器本体と、この容器本体より径の小さい有底中空筒形状の蓋部とを有し、この蓋部の底部にオリフィス部を設けるとともに、容器本体内に上記蓋部を挿入して蒸発室を形成するように構成すれば、この蓋部の底部の孔部から蒸発する有機蒸発材料の蒸気が蓋部の内壁によって

規制され、これにより有機蒸発材料が蒸発用容器の長手方向に向って蒸発するようになる。その結果、本発明によれば、有機蒸発材料に指向性を持たせて蒸発させることができる。

【0019】一方、請求項3記載の発明のように、真空槽内において基体上有機化合物の蒸着膜を形成するための複数の有機材料用蒸発源を備え、この有機材料用蒸発源が、当該有機薄膜の主材料を蒸着するための主材料用蒸発源と、当該有機薄膜に対する添加材料を蒸着するための添加材料用蒸発源を有し、これら主材料用蒸発源と添加材料用蒸発源の蒸発部分の開口面積の比によって当該有機薄膜中の主材料と添加材料の組成比を制御するように構成すれば、加熱する温度を変化させることなく、主材料に対する添加材料の蒸発速度を所定の微少な速度に規制しつつ、これらを同時に成膜することが可能になる。

【0020】特に、請求項4記載の発明のように、添加材料用蒸発源として、請求項1又は2のいずれか1項記載の有機材料用蒸発源を用いれば、当該有機薄膜中の主材料と添加材料の組成比をより正確に制御することが可能になる。

### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る有機材料用蒸発源及びこれを用いた有機薄膜形成装置の好ましい実施の形態を図1～図2を参照して詳細に説明する。

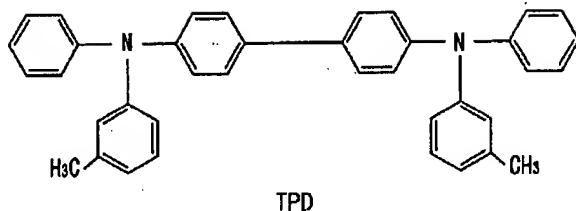
【0022】図1(a)は、本実施の形態に係る有機薄膜形成装置の一例を示すものである。図1(a)に示すように、この有機薄膜形成装置1は、例えばクライオポンプ等の真空排気系(図示せず)に連結される真空槽2を有し、この真空槽2の下部に設けられる複数の導入部

40 2A、2Bに、有機材料用蒸発源3(主材料用蒸発源3A、添加材料用蒸発源3B)が仕切板15を挟んでそれぞれ配設される。

【0023】この場合、主材料用蒸発源3Aの内部には、例えば、有機EL素子を作製するための主材料として、以下に示すような一種のジアミン、TPDを始め、種々のものが充填される。

### 【0024】

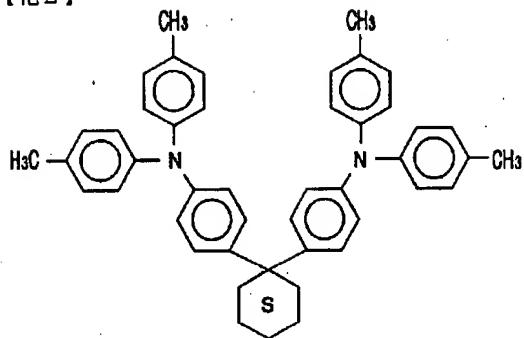
### 【化1】



TPD

【0025】

【化2】



【0026】一方、添加材料用蒸発源3Bの内部には、添加材料として、例えば、クマリン、キナクドリンを初め、種々のものが充填される。

【0027】主材料用蒸発源3A、添加材料用蒸発源3Bの上側近傍には、有機材料の蒸気を遮断し封じこめておくためのシャッター4(4A、4B)がそれぞれ設けられ、これらのシャッター4A、4Bの上部には、有機材料を加熱するためのヒーター5(5A、5B)がそれぞれ設けられている。なお、各シャッター4A、4Bの上方近傍には、成膜速度を測定するための膜厚モニター6(6A、6B)が設けられる。

【0028】また、主材料用蒸発源3A、添加材料用蒸発源3Bの周囲には、シュラウド7が設けられている。このシュラウド7は、その内部に液体窒素等の冷却媒体が循環されるもので、主材料用蒸発源3A、添加材料用蒸発源3B周辺の水分、酸素及びシャッター4A、4Bから再蒸発する有機材料の蒸気を捕獲する機能を有するものである。

【0029】一方、真空槽2の上部には、蒸着膜を成膜すべき基板8が配置される。そして、基板8の上方に、加熱用の例えは温水パイプ9を有する加熱部10が、基板8に密着するように設けられる。さらに、基板8の下方には、有機材料の蒸気を遮るためのメインシャッター11が設けられる。

【0030】また、真空槽2には、窒素ガス等の不活性ガスを真空槽2内に導入するためのガス導入手段13が連結されている。

【0031】さらに、真空槽2の側壁の近傍には、基板\*50.2内の真空排気を行って真空槽2内を所定の圧力(1×

\*8及びメインシャッター11を取り囲むようにシュラウド12が設けられる。このシュラウド12は、その内部に液体窒素等の冷却媒体が循環されるもので、基板8の周辺の水分、酸素及び真空槽2の内壁から再蒸発する有機材料の蒸気を捕獲する機能を有するものである。

【0032】図1(b)は、添加材料用蒸発源3Bの概略構成を示すものである。図1(b)に示すように、この添加材料用蒸発源3Bは、例えは石英からなる有底円筒形状のるつぼ収納容器30の内部に、容器本体である第1のるつぼ31と、蓋部である第2のるつぼ32とから構成される蒸発用容器33が挿入されている。

【0033】第1のるつぼ31は、石英等からなり、有底の例えは円筒形状を有している。そして、第1のるつぼ31の底部31Aには、添加材料36が収容されている。

【0034】第2のるつぼ32も、石英等からなり、有底の例えは円筒形状を有している。この場合、第2のるつぼ32は、その外径が第1のるつぼ31の内径よりも小さく、かつ、第1のるつぼ31よりも長さが短くなるように構成される。

【0035】第2のるつぼ32の底部32Aには、オリフィス部である孔部32aが設けられている。この孔部32aは、主材料用蒸発源3Aの蒸発部分の開口部(図示せず)の面積よりも小さく、当該開口部に対して約1/10の面積を有するように形成される。なお、主材料用蒸発源3Aは、例えは、図5に示すように、従来例と同様の構成を有するものである。

【0036】そして、第1のるつぼ31のフランジ部31Bの上に第2のるつぼ32のフランジ部32Bが重ねて固着され、これにより第1のるつぼ31と第2のるつぼ32によって蒸発室33Aが形成されるように構成される。この場合、図1(b)に示すように、第1のるつぼ31の底部31Aと第2のるつぼ32の底部32Aとが近接するように第2のるつぼ32の長さを設定しておく。

【0037】一方、るつぼ収納容器30の周囲には、加熱用のヒーター34が巻き付けられている。また、るつぼ収納容器30の底部には、温度調節用の熱電対35が取り付けられている。

【0038】このような構成を有する本実施の形態において、基板8上に有機薄膜を形成する場合には、真空槽

$10^{-5}$  Pa程度)にした後、シャッター3及びメインシャッター11を閉じた状態で各有機材料用蒸発源3内の有機材料を所定の温度(約300°C程度)に加熱する。

【0039】そして、主材料用蒸発源3A、添加材料用蒸発源3B内の各蒸発材料が所定の温度に達して所要の蒸発量が得られた後に、シャッター4A、4Bを開くとともにメインシャッター11を開き、主材料と添加材料を所定の蒸発速度(例えば、100:1程度)で基板8上に蒸着して堆積させる。そして、所定の厚みの有機薄膜を形成した後にシャッター4及びメインシャッター1を閉じる。

【0040】以上述べた本実施の形態によれば、第2のるつぼ32の底部32Aに設けた孔部32aによって添加材料36の蒸気が規制され、ごく少量の蒸気がこの孔部32aから噴出するようになる。

【0041】この場合、第1のるつぼ31の底部31Aと第2のるつぼ32の底部32Aとが近接していることから蒸発室33Aの容積は相対的に小さく、このため、蒸発室33A内が容易に飽和蒸気圧になり、添加材料36の蒸発速度が常に一定に保たれる。

【0042】このように、本実施の形態によれば、加熱温度を変化させることなく、有機蒸発材料、特に添加材料36の蒸発速度を所定の速度に規制することができる。その結果、主材料に対する添加材料36の蒸発速度を微少な速度に正確に制御しつつ、これらを同時に蒸着して有機薄膜を成膜することができる。

【0043】また、第2のるつぼ32の底部32Aの孔部32aから蒸発する添加材料36の蒸気は、第2のるつぼ32の内壁によって規制され、これにより添加材料36が蒸発用容器33の長手方向に向って蒸発するようになる。このように、本実施の形態によれば、添加材料36に指向性を持たせて蒸発させることができる。

【0044】図2は、本発明による成膜速度に関する具体例な効果を示すグラフである。本発明の効果を確認するため、図1(a)に示す有機薄膜形成装置1において、図1(b)に示す添加材料用蒸発源3Bと、この添加材料用蒸発源3Bから第2のるつぼ32を取り外した従来の構成を有する蒸発源を用い、それぞれ基板8上に添加材料36による有機薄膜を形成した。

【0045】この場合、添加材料36として、クマリン、キナクドリン等のドーピング材料を用い、圧力 $1 \times 10^{-5}$  Paの同じ条件で成膜を行った。また、第1のるつぼ31の開口部の直径を20mmとし、第2のるつぼ32の底部32Aの孔部32aの直径を1mmとした。すなわち、第2のるつぼ32の底部32Aの孔部32aの直径を、第1のるつぼ31の開口部の直径の1/20とした。図2中、グラフAは、本発明の実施の形態に係る添加材料用蒸発源3Bによって成膜した場合、グラフBは、従来の構成の蒸発源によって成膜した場合を示すものである。

【0046】図2に示すように、本実施の形態に係る添加材料用蒸発源3Bを用いれば、添加材料36の成膜速度が従来の蒸発源を用いた場合の1/100以下になることが理解される。また、温度上昇に対する成膜速度の変化も、従来のものに比べて小さいことが理解される。

【0047】なお、本発明は上述の実施の形態に限られることなく、種々の変更を行うことができる。例えば、上述の実施の形態においては、第1のるつぼ31と第2のるつぼ32とから蒸発用容器33を構成するようにしたが、本発明はこれに限らず、一体的に形成した蒸発用容器を用いることもできる。ただし、上述の実施の形態のように別体とした方が製造が容易である。

【0048】また、第2のるつぼ32の底部32Aの孔部32aの形状、大きさは、主材料と添加材料36の種類、添加量に応じて種々のものとすることでき、また、この孔部32aを複数個設けることもできる。

【0049】さらに、本発明は有機薄膜形成時の添加材料のみならず、種々の有機蒸発材料に適用することができる。ただし、有機薄膜形成時の添加材料に適用した場合に最も効果があるものである。

【0050】さらにまた、本発明は有機EL素子を作製するための装置のみならず、例えば、有機センサーを作製する装置等にも適用することができるものである。

#### 【0051】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の有機材料用蒸発源及び有機薄膜形成装置によれば、通常のセル型蒸発源を用い、主材料に対する添加材料の蒸発速度を所定の微少な速度に正確に制御しつつ、これらを同時に蒸着して有機薄膜を成膜することができる。その結果、本発明によれば、発光効率及び輝度等の高い有機EL素子を形成することができるという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)：本発明に係る有機薄膜形成装置の一実施の形態を示す概略構成図

(b)：同実施の形態における添加材料用蒸発源の概略構成図

【図2】本発明による成膜速度に関する具体例な効果を示すグラフ

【図3】一般的な有機EL素子の構成を示す図

【図4】従来の有機薄膜形成装置の概略構成図

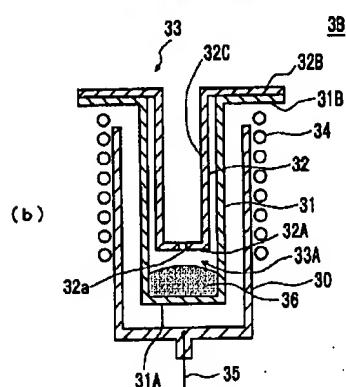
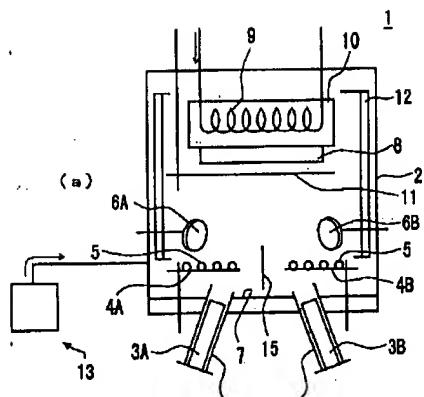
【図5】従来の有機材料用蒸発源の概略構成図

#### 【符号の説明】

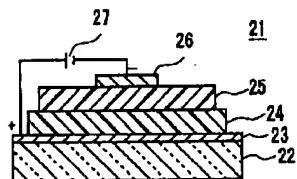
1……有機薄膜形成装置 2……真空槽 3……有機材料用蒸発源 3A……主材料用蒸発源 3B……添加材料用蒸発源 4(4A、4B)……シャッター 8……基板 11……メインシャッター 12……シュラウド 31……第1のるつぼ(容器本体) 31A……底部 31B……フランジ部 32……第2のるつぼ(蓋部) 32A……底部 32B……フランジ部

9  
32C……内壁 32a……孔部 33……容 器本体 33A……蒸発室 36……添加材料  
10

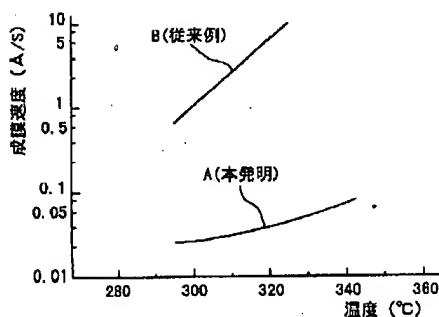
【図1】



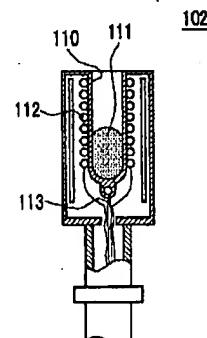
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】